

## Разности температур сегнетоэлектрических и магнитных фазовых переходов перовскитных мультиферроиков

Г.А. Гегузина<sup>1</sup>, И.Г. Попова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>НИИ физики Южного федерального университета, 344090 Ростов-на-Дону, Россия  
e-mail: geguzina@sfnu.ru

<sup>2</sup>Донской государственный технический университет, 344090 Ростов-на-Дону, Россия

Рассматриваются известные двойные ( $ABO_3$ ) и тройные ( $AB'_{0.5}B''_{0.5}O_3$ ) оксиды со структурой перовскита, обладающие сегнето- (СЭ) или антисегнетоэлектрическими (АСЭ) свойствами при температурах Кюри,  $T_C$ , и ферро- (ФМ), антиферро- (АФМ) или ферримагнитными (ФИМ) фазовыми переходами (ФП) при температурах Нееля,  $T_N$ , - мультиферроики. Для них построены различные корреляции между разностью  $T_C - T_N$  и напряжениями межатомных связей А-О и В-О в их перовскитной ячейке. СЭ и АСЭ ФП сопровождаются понижением симметрии, а магнитные ФП, считается, не так явно связаны с изменениями в структуре перовскита. Температуры  $T_C$  и  $T_N$  являются важными характеристиками мультиферроика: чем они выше, тем более функциональным будет мультиферроик, но не менее важна величина разности  $T_C - T_N$ . Чем она меньше, тем лучше. Попыткам сближения этих температур посвящены многие работы, но вопросам систематизации и анализа их свойств, в том числе температур ФП, особенно методами кристаллохимии, пока не уделялось достаточного внимания. Цель исследования: совместно систематизировать температуры  $T_C$  СЭ или АСЭ, а также  $T_N$  магнитных ФП известных мультиферроиков и их разности  $T_C - T_N$  на оси напряженностей их межатомных связей А-О,  $\delta_{AO}$ , и В-О,  $\delta_{BO}$ . Для этого мы и построили корреляции между этими величинами. В результате получены зависимости температур ФП и их разностей от величин  $\delta_{AO}$  и / или  $\delta_{BO}$ . Мы предполагали выявить, зависят ли температуры  $T_C$ ,  $T_N$  и их разности  $T_C - T_N$  этих соединений от их структурных особенностей и если зависят, то как.

Напряженные (реальные) длины межатомных связей  $L_{AO}$  и  $L_{BO}$  определяются в квазиупругой модели структуры перовскита [1-3] из расчетного среднего параметра  $\bar{a}_{calc}$  псевдокубической перовскитной ячейки с использованием простых формул:  $L_{AO} = \bar{a}_{calc} / \sqrt{2}$ , и  $L_{BO} = \bar{a}_{calc} / 2$ . Формулы для определения  $\bar{a}_{calc}$  опубликованы в работах [1-3]. Напряженности межатомных связей  $\delta_{AO}$  и  $\delta_{BO}$  определяются по следующим формулам:  $\delta_{AO} = \frac{L_{AO} - L_{AO}^0}{L_{AO}^0}$  и  $\delta_{BO} = \frac{L_{BO} - L_{BO}^0}{L_{BO}^0}$ , где  $L_{AO}^0$  and  $L_{BO}^0$  – ненапряженные длины межатомных связей А-О и В-О, соответственно. Они постоянные и табулированы в [1-3].

Ранее нами уже были построены подобные корреляции [4-6] для двойных и тройных перовскитов и не только мультиферроиков. Во-первых, корреляции между напряжениями межатомных связей А-О и температурами ФП двойных и тройных перовскитов с СЭ и АСЭ ФП [4]. Было выявлено, что в случае двойных перовскитов без магнитных переходов наблюдалась максимальная  $T_C$  у  $PbTiO_3$  и для двойных АСЭ перовскитов – у  $CdTiO_3$ . Для тройных перовскитов выделенного особого максимума не было, но и максимальное ее значение и в среднем значения  $T_C$  были меньше, чем у двойных СЭ перовскитов. Можно сказать, что для них наблюдается выраженный минимум  $T_C$  у  $PbNb_{2/3}Ni_{1/3}O_3$ . Во-вторых, мы рассмотрели [5], какие тенденции (тренды) наблюдаются в изменении  $T_C$  и  $T_N$ , а также их разницы  $T_C - T_N$  от изменения  $\delta_{AO}$  в двойных и тройных мультиферроиках со структурой перовскита в целом и в сравнении друг с другом. Результатом стало новые общие и частные диаграммы соотношений между напряжениями межатомных расстояний -О и В-О, с одной стороны, и температурами СЭ, АСЭ и магнитных фазовых переходов - с другой. В-третьих, что наиболее важно для нас, показана "мощность" для подобных рассмотрений общих взаимосвязей "состав - структура - свойство" предлагаемого структурного параметра, а именно, напряженности самой слабой (изменяемой, деформируемой) в структуре перовскита (и не только в ней, но и в других перовскито-подобных структурах) межатомной связи А-О [6].

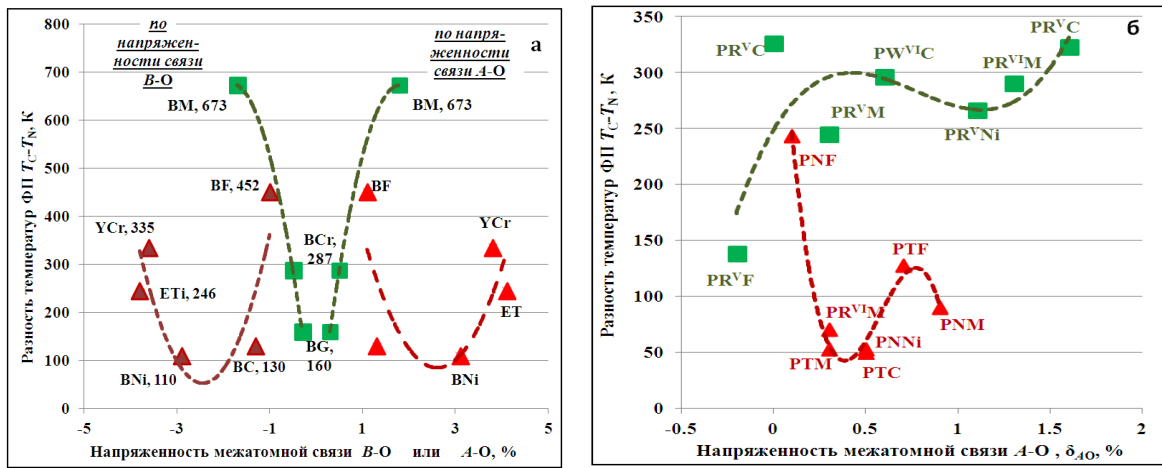


Рисунок 1. Зависимости разностей  $T_C - T_N$  для двойных перовскитов от  $\delta_{AO}$  и  $\delta_{BO}$  (а) и от  $\delta_{AO}$  - для тройных (б) перовскитов, у которых первым фазовым переходом является СЭ (треугольники) или АСЭ ФП (квадраты).

Рассматриваемыми объектами, химические формулы которых в сокращенном виде представлены на рисунке, являются, во-первых, двойные СЭ оксиды:  $YCrO_3$  (YCr);  $YFeO_3$  (YF);  $YVO_3$  (YV);  $EuTiO_3$  (ET);  $BiCoO_3$  (BC);  $BiFeO_3$  (BF);  $BiNiO_3$  (BNi);  $DyFeO_3$  (DF) и также АСЭ:  $BiGaO_3$  (BG);  $BiMnO_3$  (BM);  $BiCrO_3$  (BCr); во-вторых, тройные СЭ оксиды:  $PbNb_{0.5}Fe_{0.5}^{III}O_3$  (PNF);  $PbNb_{0.5}Co_{0.5}^{III}O_3$  (PNC);  $PbNb_{0.5}Mn_{0.5}^{III}O_3$  (PNM);  $PbNb_{0.5}Ni_{0.5}^{III}O_3$  (PNNi);  $PbTa_{0.5}Fe_{0.5}^{III}O_3$  (PTF);  $PbTa_{0.5}Co_{0.5}^{III}O_3$  (PTC);  $PbTa_{0.5}Mn_{0.5}^{III}O_3$  (PTM);  $PbRe_{0.5}^{VI}Mn_{0.5}^{II}O_3$  ( $PR^{VI}M$ ), и АСЭ оксиды:  $PbRe_{0.5}^{V}Fe_{0.5}^{III}O_3$  ( $PR^VF$ );  $PbRe_{0.5}^{V}Co_{0.5}^{III}O_3$  ( $PR^VC$ );  $PbRe_{0.5}^{V}Mn_{0.5}^{III}O_3$  ( $PR^VM$ );  $PbRe_{0.5}^{VI}Ni_{0.5}^{III}O_3$  ( $PR^VNi$ );  $PbW_{0.5}^{VI}Co_{0.5}^{II}O_3$  ( $PW^{VIC}$ );  $PbW_{0.5}^{VI}Mn_{0.5}^{II}O_3$  ( $PW^{VIM}$ ), каждый из которых имеет магнитный фазовый переход [5]. Для этих объектов построены различные корреляции, например, приведенные на рисунке зависимости разностей  $T_C - T_N$  от  $\delta_{AO}$  и  $\delta_{BO}$  для перовскитов на общих диаграммах.

Построенные корреляции показывают, что температуры  $T_C$  и  $T_N$ , а также их разности  $T_C - T_N$  определенным образом зависят для большинства рассмотренных перовскитов (тренды - полиномы 3, 4 или 5 степени) от  $\delta_{AO}$  и / или  $\delta_{BO}$  для двойных и тройных перовскитов. На общих диаграммах они распределяются следующим образом: тройные мультиферроики имеют свою собственную нишу в терминах  $\delta_{AO}$  и достаточно точно отделяются от двойных мультиферроиков некоторые из которых имеют очень высокие  $T_C$  и  $T_N$  и "выпадают" из общей картины, например,  $BiFeO_3$  среди сегнетоэлектриков или  $BiMnO_3$  среди антисегнетоэлектриков. Таким образом мы систематизировали  $T_C$ ,  $T_N$  и  $T_C - T_N$  по значениям  $\delta_{AO}$  и  $\delta_{BO}$ .

Исследование финансово поддерживалось Министерством науки и высшего образования РФ [Государственное задание в области научной активности, научный проект No. 0852-2020-0032 (BAS0110/20-3-08IF)].

1. В.П. Сахненко, Е.Г. Фесенко, А.Т. Шуваев, Е.Т. Шуваева, Г.А. Гегузина. *Кристаллография* **17**, 316 (1972).
2. Е.Г. Фесенко. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. - М.: Атомиздат, 1972.
3. Г.А. Гегузина, Н.В. Дергунова, В.П. Сахненко, Е.Г. Фесенко. Спец. выпуск "Научная мысль Кавказа", *Известия Северо-Кавказского научного центра высшей школы* **13** (2002).
4. G.A. Geguzina. *Ferroelectrics* **559**, 77 (2020).
5. G.A. Geguzina, *Ferroelectrics* **568**, 85 (2020).
6. G.A. Geguzina, *J. Adv. Dielect.* **10**, 2060013 (2020).